View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Tsukuba Repository

Calorimetric studies for standardization and their application to ionic liquids [C[n]mim][Tf[2]N]

著者	清水 由隆
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 4894, 2009.3.25 On t.p. "[n]", "[2]" are subscripts Includes bibliographical references
発行年	2009
URL	http://hdl.handle.net/2241/111396

【80】

氏　名（本籍）	清　水　由　隆（香 川 県） （しみず　よしたか）
学 位 の 種 類	博　　士（理　　学）
学 位 記 番 号	博　甲　第　4894　号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	**Calorimetric studies for standardization and their application to ionic liquids [$C_n$mim][Tf_2N]** （標準化のための熱的研究とそのイオン液体［$C_n$mim］［Tf_2N］への応用）

主　査	筑波大学教授	理学博士	齋　藤　一　弥
副　査	筑波大学教授	理学博士	新　井　達　郎
副　査	筑波大学教授	博士（工学）	寺　西　利　治
副　査	筑波大学教授	理学博士	守　橋　健　二

論 文 の 内 容 の 要 旨

標準化とは利便性のために共通にかつ繰り返して使用するための規定を確立する活動である。科学の分野において標準化の主題として最も基本的なものは単位である。世の中にはさまざまな単位が混在しているが，現在では 50 ヶ国以上がメートル条約を批准し，国際単位系（SI）を共通の単位とすることに合意している。単位の標準化によって科学的なデータの互換性が得られるなどのメリットがある。本研究では標準化を目的とした熱的研究とイオン液体［$C_n$mim］［Tf_2N］［1-a1kyl-3-methylimidazolium bis（trifluoromethylsulfonyl）amide，n：アルキル鎖中の炭素数］についての熱的研究を行っている。

第二章では標準化そのものにかかわる研究結果を述べている。2-1 節では，純度を特性値とする高純度有機標準物質の開発について述べた。計量法トレーサビリティ制度（JCSS）において供給される校正用標準物質の国際単位系（SI）までのトレーサビリティを確保することを目的として，特に揮発性有機化合物（VOC）について，純度を特性値として有する高純度標準物質の開発を行った。SI までつながる測定法として一次標準測定法の一つである凝固点降下法を採用し，一般的に使用される DSC だけではなく，断熱型熱量計を用いて純度測定を行った。また実際の純度測定法だけではなく，標準物質としての一般的な要求事項や使用時に必要な情報と標準物質開発時に必要となる項目を含んだ標準物質の開発手順を構築した。こうして開発した高純度 VOC 標準物質は，特性値を保証した認証標準物質として 16 品目が認証されている一般にも供給されている。このように開発した高純度有機標準物質は JCSS における国家標準である特定標準物質の製造に使用され，JCSS において供給される校正用標準物質のトレーサビリティを，計量法で規定される国家標準まででではなく SI にまで広げる役割を担っている。また，国際度量衡局において管理される国際相互承認（CIPM-MRA）を受けることによって日本だけではなく全加盟国で通用するようになる。現時点では高純度 VOC 標準物質では 10 品目が登録されている。

2-2 節では熱分析の標準化に向けたラウンドロビンテストの結果について述べている。熱分析の標準化を目指してラウンドロビンテスト（RRT）を行った。低温域における示差走査熱量計（DSC）校正用標準物質

としてのシクロヘキサンの妥当性の確認と，実際の DSC 測定における現場の測定能力およびその改善点の確認も目的とした。断熱型熱量計を用いて固相間相転移と融解の相転移温度および相転移エンタルピーそれぞれの均質性を確認したシクロヘキサンを参加機関に配布して，DSC の RRT を行った。その結果をもとに測定の問題点や測定精度の向上についての考察を行った。RRT では日本工業規格（JIS）に基づき，それぞれの相転移に関しての補外開始温度，ピーク温度および相転移エンタルピーを報告値とした。RRT の結果よりシクロヘキサンが DSC 校正用標準物質として妥当であることが確認できた。一方，DSC 校正には問題があることが分かった。これは校正温度域と測定温度域がずれていることが要因と考えられる。現状では試料の特性や温度域を考慮して DSC の校正を行っていないため測定値に偏りが生じる場合があり，それらを考慮した校正を行うことにより測定精度の向上が期待できる。

第三章ではイオン液体［$C_n$mim］［Tf_2N］に関する研究結果を述べている。イオン液体は塩でありながら常温で液体である物質のことであり，特に応用面での期待から多くの研究がなされている。しかしながら，イオン液体の物性データなどは文献によってばらつきが出るなど精確な値が報告されておらず，イオン液体の低融点をはじめとする物性の起源の解明に支障をきたしていた。そのため国際純正応用化学連合（IUPAC）でイオン液体の熱力学および輸送特性の標準化を図るためのプロジェクトが実施されたので，熱容量についてプロジェクトに参加した。このプロジェクトでのイオン液体の精確な熱力学データの取得を端緒として，イオン液体の低融点にはアルキル鎖が何らかの寄与をしていると考え，その影響を調べるためにアルキル鎖長の異なるイオン液体の熱容量測定を行うこととした。測定対象としてプロジェクトの参照イオン液体と同系統で，代表的なイオン液体の一つである 1-alkyl-3-methylimidazolium bis（trifluoromethylsulfonyl）amide（［$C_n$mim］［Tf_2N］）を選択し，そのうち n=2，4，6，18 の測定を行った。

各物質の熱容量測定から得られた熱力学特性のアルキル鎖長依存性について検討した。［$C_n$mim］［Tf_2N］の熱容量の鎖長に対する依存性には分子性物質の場合と顕著な差が見られず，クーロン力という分子性液体には働いていない相互作用があるにもかかわらず，［$C_n$mim］$^+$ のアルキル鎖が分子性液体の場合と同様の状態にあることがわかった。一方，分子性液体ではアルキル鎖が長くなるにつれて融点が単調に高くなっているのに対し，イオン液体では必ずしもそういった傾向は見られていない。［$C_n$mim］［Tf_2N］においては n=2, 4, 6 の融点はほとんど変化していないにもかかわらず，［C_{18}mim］［Tf_2N］の融点のみが高くなっている。これはある程度以上にアルキル鎖が長くなることによって，クーロン相互作用が弱くなることや融解エントロピーが増加することによる融点の低下よりも，ファンデルワールス相互作用が強くなることによる融点の上昇の影響が大きく，融点が高くなったと考えられる。融解エントロピーは，同じアルキル鎖長ではイオン液体のそれは分子性液体のそれよりも大きい。しかし，アルカンをはじめとした分子性液体においては表示したすべての鎖長域において融解エントロピーは共通の傾きで直線的に増加するのに対し，イオン液体においては短鎖長領域における傾きは分子性液体のそれに比べて明らかに小さい。［$C_n$mim］［Tf_2N］においては鎖長が長くなるにつれてその傾きはだんだんと大きくなり，分子性液体のそれに近づいている。すなわち，長鎖長領域においてはイオン液体に含まれているアルキル鎖であっても融解することによって増加する自由度が分子性物質のそれとほぼ同じであるのに対し，短鎖長領域においては分子性物質よりもより大きな自由度を獲得していることになる。以上の結果を踏まえて［$C_n$mim］［Tf_2N］の低炭素長領域での低融点の起源について考察した。長鎖領域における融解エントロピーや熱容量の鎖長依存性に顕著な異常性が見られないことから，液相には融解エントロピーを増大させる特別な要因はないと結論できる。すなわち短鎖長領域における融解エントロピーの不自然な増大は結晶相のエントロピーが低いためである。つまり，この大きな融解エントロピーがイオン液体の低融点をもたらしていると考えなければならない。イオン液体の液体としての性質に興味が持たれて多くの研究がなされているものの，実際にその特性を理解する上では液体の研究だけでは不十分であり，結晶の構造解析など結晶に着目した研究が必要であることを指摘している。

第四章では以上の結果を総括している。標準化の重要性と標準値としての使用に耐える高信頼度の物性値が物質科学にとって重要なことを強調している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は物質科学における標準化の課題に，トレーサビリティーをもつ純度（物質）標準，物性値の測定技法の標準化，新規化合物群（イオン液体）の信頼できる物性値を付与する，という三つの側面から取り組んだものである。他の方法による較正を必要としない純度の一次測定法として部分融解法を取り上げ，それを駆使して揮発性有機化合物の標準物質を開発し国際的な使用に供している。熱分析技法の標準化に向けた調査を行い，測定技術の向上のための指針を提供すると共に，測定機器校正のための標準物質の候補を提示した。報告される物性値が一致せず基礎科学的な研究が立ち後れていたイオン液体については標準データを確立する国際プロジェクトに参加して貢献すると共に，信頼できるデータを用いた系統的な研究により，物質科学的にも興味深い課題（イオン液体の低融点の起源）に明確な回答を提示している。これらは科学の基礎をなす標準化について重要な貢献であるのみならず，物性科学的にも非常に高い水準にある。また，研究の背景についての調査，論文の構成ともに十分であると認められる。

よって，著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。